

## METHOD OF FORMING SENSING RESISTOR COMPOSITION AND THICK FILM RESISTOR

**Publication number:** JP8186005

**Publication date:** 1996-07-16

**Inventor:** HAYAKAWA KEIICHIRO; INABA AKIRA; KUNO  
HIDEAKI; MATSUNO HISASHI; TERII AARU SUESU;  
JIEROMU DEI SUMISU

**Applicant:** DU PONT KK

**Classification:**

- international: H05K1/09; C09D201/00; H01B1/20; H01C7/00;  
H05K1/09; C09D201/00; H01B1/20; H01C7/00; (IPC1-  
7): H01C7/00; C09D201/00; H01B1/20; H05K1/09

- European:

**Application number:** JP19950000352 19950105

**Priority number(s):** JP19950000352 19950105

**Report a data error here**

### Abstract of JP8186005

**PURPOSE:** To enable a fine pattern having high resolving power as well as excellent electrical characteristics to be formed by a method wherein the title composition in respective rated quantity, an inorganic binder, a metallic oxide and/or fluoride additives, etc., contained in said composition and resistor. **CONSTITUTION:** The title composition and resistor contain the four elements as follows, i.e., 5-50wt.% of at least one kind of fine particles out of noble metal, ruthenium oxide and ruthenium base pyrochlore, as a conductive component 5-75wt.% of fine particles of inorganic binder of particle diameter of 0.1-10 $\mu$ m at the glass transition temperature of 350-825 deg.C, 30-80wt.% of inorganic solid content comprising 0-30wt.% of metallic oxide in particle diameter of 0.01-10 $\mu$ m and/or fluoride additive, besides, 70-20wt.% of an organic vehicle comprising an organic polymer binder, a photoinitiator, a photosetting monomer and an organic medium. Through these procedures, the title thick film resistor formed of a fine pattern having excellent electrical characteristics can be obtained.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-186005

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 C 7/00		L		
C 0 9 D 201/00	P D C			
H 0 1 B 1/20		Z		
H 0 5 K 1/09		A 7726-4E		

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-352

(22) 出願日 平成7年(1995)1月5日

(71) 出願人 393025921

デュボン株式会社

東京都目黒区下目黒1丁目8番1号

(72) 発明者 早川 佳一郎

神奈川県横浜市都筑区早渕二丁目2番1号

デュボン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 稲葉 明

神奈川県横浜市都筑区早渕二丁目2番1号

デュボン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 久野 英明

神奈川県横浜市都筑区早渕二丁目2番1号

デュボン株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性現像可能な感光性抵抗体組成物及び厚膜抵抗体の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 良好な電気特性を維持しつつ高い解像度を有する微細パターンの形成が可能な感光性抵抗体組成物を提供することである。

【構成】 (a) 貴金属、ルテニウムの酸化物及びルテニウム系パイロクロア酸化物の少なくとも一種の微細粒子 5~50重量%、(b) 350℃~825℃のガラス転移温度及び0.1~10μmの粒径を有する無機バインダーの微細粒子 5~75重量%、および(c) 0.01~10μmの粒径を有する金属酸化物および/またはフッ化物添加剤 0~30重量%からなる無機固体分 30~80重量%、および(d) 有機重合体バインダー、(e) 光開始剤、(f) 光硬化性モノマーおよび(g) 有機媒体からなる有機ビヒクル 70~20重量%からなり、酸化性雰囲気または実質的に非酸化性雰囲気中で焼成可能な水性現像可能な感光性抵抗体組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 貴金属、ルテニウム酸化物及びルテニウム系パイロクロア酸化物の少なくとも1種の微細粒子 5~50重量%、

(b) 350℃~825℃のガラス転移温度及び0.1~10μmの粒径を有する無機バインダーの微細粒子 5~75重量%、および

(c) 0.01~10μmの粒径を有する金属酸化物および/またはフッ化物添加剤 0~30重量%、からなる無機固体分 30~80重量%、および

(d) 有機重合体バインダー、

(e) 光開始剤、

(f) 光硬化性モノマーおよび

(g) 有機媒体からなる有機ビヒクル 70~20重量%からなる、水性現像可能な感光性抵抗体組成物。

【請求項2】 有機重合体バインダーが(1) C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキルアクリレートまたはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレンあるいはそれらの組み合わせを含む非酸性モノマーおよび(2) エチレン系不飽和カルボン酸を含む酸性モノマーからなるコポリマーまたはインターポリマーであり、すべての酸性モノマーの合計はポリマーの少なくとも15重量%を構成し、かつ有機重合体バインダーが50,000以下の分子量(M<sub>w</sub>)を有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】 有機重合体バインダーがメチルメタクリレートのコポリマーである請求項2記載の組成物。

【請求項4】 有機媒体が分散剤を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項5】 活性光線に像露光後に0.8重量%の炭酸ナトリウムを含有する水溶液中で現像可能な請求項1記載の組成物。

【請求項6】 請求項1の感光性抵抗体組成物を絶縁基板上に塗布し、露光し、そして現像後に500℃~1,000℃の温度で焼成することを特徴とする厚膜抵抗体の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は絶縁基板上に、フォトリソグラフィ技術と厚膜技術とを使用して、高解像度かつ寸法精度の良い抵抗体を形成するための感光性抵抗体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、厚膜抵抗電子部品や厚膜ハイブリッド回路部品等において広く使用されている厚膜抵抗体組成物は、絶縁性基板上に形成された導体パターンまたは電極上に印刷した後、焼成することによって厚膜抵抗体を形成するものである。

【0003】厚膜抵抗体組成物は、導電成分および無機結合剤を有機媒体(ビヒクル)中に分散させることによ

り調製される。導電成分は主に厚膜抵抗体の電気的性質を決定する役割を有しルテニウム酸化物等が用いられている。無機結合剤はガラスからなるもので主に厚膜を一体に保持すると共にそれを基体に結合させる役割を有する。有機媒体は組成物の適用特性、特にそのレオロジーに影響を与える分散媒体である。

【0004】このような厚膜抵抗体組成物は、厚膜抵抗体に望まれるパターンでスクリーン印刷することによって適用されるのが一般的である。しかしながら、これらの厚膜抵抗体組成物をスクリーン印刷によりパターン適用する場合、微細な線と間隔の解像度を得ることは困難である。回路技術は小型化とハイブリッドマイクロ電子回路や表面実装部品の密度の増加に向けて急速に進歩してきており、小形高密度回路および抵抗やコンデンサーのような部品が最大効率で複合化され一体化した回路装置の出現に厚膜技術の適用が望まれている。また個々のディスプレイ要素が微小化しているディスプレイ技術へも厚膜技術の応用が望まれている。

【0005】一方、光重合性ペースト組成物を利用して多層厚膜回路の形成を行なう研究も行なわれている。この方法においては、感光性媒体中に導電性物質および/または無機結合剤を分散して感光性の導電性および/または誘電性ペースト組成物を形成する。次いで、感光性ペースト組成物を基板上に塗布し、像の位置を活性光線に露光する。露光後、感光性ペーストを溶剤現像して活性光線に未露光のアーカスを取り除き所望のパターン層を形成する。さらに、パターン層を焼成して有機物を燃焼除去しそして無機固体分を焼結する。

【0006】近年の少なくとも抵抗体を単体または複合的に含む電子回路形成における微細パターンの要求を満たし、同時に制御された導電性および高い寸法安定性を得る目的で、無機固体分と光重合性有機媒体(ビヒクル)の厚膜抵抗体を電子回路形成に融和させることが望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、微細分割した無機粒状物質、不飽和単量体、高分子結合剤および増感剤の分散物からなり、良好な電気特性を維持しながら抵抗体厚膜のファインパターンを形成でき、そしてスクリーン印刷の印刷精度の限界を越えるパターン解像度と分解能を達成できる感光性抵抗体組成物を提供することを目的とする。

【0008】

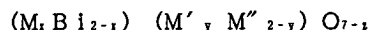
【課題を解決するための手段】本発明は、(a) 貴金属、ルテニウム酸化物及びルテニウム系パイロクロア酸化物の少なくとも1種の微細粒子 5~50重量%、(b) 350℃~825℃のガラス転移温度及び0.1~10μmの粒径を有する無機バインダーの微細粒子 5~75重量%、および(c) 0.01~10μmの粒径を有する金属酸化物および/またはフッ化物添加剤

0~30重量%、からなる無機固体分 3  
0~80重量%、および(d) 有機重合体バインダー、  
(e) 光開始剤、(f) 光硬化性モノマーおよび(g)  
有機媒体からなる有機ビヒクル 70~20  
重量%からなり、酸化性雰囲気または実質的な非酸化性  
雰囲気中で焼成可能なことを特徴とする水性現像可能な  
感光性抵抗体組成物である。

【0009】また、本発明は、上記感光性抵抗体組成物  
を絶縁基板上に塗布し、露光し、そして現像後に500  
℃~1,000℃の温度で焼成することからなる厚膜抵 10  
抗体の形成方法である。

#### 【0010】A. 導電成分

本発明の厚膜抵抗体組成物は、導電成分として、貴金  
属、ルテニウムの酸化物またはルテニウム系バイロクロ  
ア酸化物を含有する。貴金属の例としては金、銀、白  
金、パラジウム等をあげることができる。ルテニウム系  
バイロクロア酸化物は、次の一般式で表わされるR  
u<sup>4+</sup>、I r<sup>4+</sup>またはその混合物(M<sup>n</sup>)の多成分化合物  
であるバイロクロア酸化物の一種である。



式中、Mはイットリウム、タリウム、インジウム、カド  
ミウム、鉛、銅および希土類金属よりなる群から選ば  
れ、M'は白金、チタン、クロム、ロジウムおよびアン  
チモンよりなる群から選ばれ、M''はルテニウム、イリ  
ジウムまたはその混合物であり、xは0~2であるが、  
ただし1価の銅に対してはx≤1であり、yは0~0.  
5であるが、ただしM'がロジウムであるかまたは白  
金、チタン、クロム、ロジウムおよびアンチモンのうち  
の1種より多い場合にはyは0~1であり、そしてzは  
0~1であるが、ただしMが2価の鉛またはカドミウム  
の場合にはこれは少なくとも約x/2に等しい。これら  
ルテニウム系バイロクロア酸化物は、米国特許第358  
3931号明細書に詳細に記載されている。

【0011】ルテニウム系バイロクロア酸化物中好まし  
いものは、ルテニウム酸ビスマスBi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>およびルテ  
ニウム酸鉛Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub>である。これらは、容易に純粋の  
形で得られ、ガラス結合剤により悪影響を受けず、比較  
的小さいTCR(抵抗の温度係数)を有しており、空気  
中で約1000℃まで加熱した場合でも安定であり、そ  
して還元性雰囲気中でも比較的安定である。より好まし  
いものはルテニウム酸鉛Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub>である。その他、P  
b<sub>1.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>およびCdBiRu<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>の  
バイロクロアも用いることができる。これら全てについ  
てy=0である。

【0012】ルテニウム酸化物および/またはルテニウ  
ム系バイロクロア酸化物は、有機媒体を含む組成物全体  
重量を基準として5~50重量%、好ましくは6~42  
重量%の割合で用いる。無機固体分合計を基準とす  
ると、14~75重量%、好ましくは17~57重量%で  
ある。無機固体分合計とは、導電成分と無機バインダー 50

との合計をいう。本発明の組成物が導電成分と無機バ  
インダー以外に金属酸化物および/またはフッ化物添加剤  
を含有するときは、無機固体分合計とは該添加剤をも含  
めたものである。

#### 【0013】B. 無機バインダー

本発明に使用するガラスフリットは導電成分粒子を焼結  
を補助するものであり、導電成分の融点以下の軟化点を  
有するよく知られた任意の組成物であってもよい。兎に  
角、デバイスの十分な導電性を得るためには、無機バ  
インダーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は350~825℃、  
さらに好ましくは350~750℃であるのが望まし  
い。無機バインダーは20m<sup>2</sup>/g以下の比表面積を持  
つべきである。平均粒径が0.5~10μmであることが  
好ましい。無機バインダーは、全組成物の重量の5~  
75重量%であることが好ましい。無機バインダーの量  
がさらに多くなると、基体に対する結合性が低下する。

#### 【0014】C. 金属酸化物および/またはフッ化物添 加剤

本発明の厚膜抵抗体組成物は添加物として金属酸化物お  
よび/またはフッ化物を30重量%まで含有していても  
よい。この金属酸化物および/またはフッ化物は抵抗体  
の特性を変える役目をし、主に

- TCRを動かす
- 焼結状態を変える
- 熱膨張率(TCE)を変える
- 焼成表面状態を変える

等の目的に応じて0.01~10μmの平均粒径を有す  
る金属酸化物および/またはフッ化物を添加することが  
できる。

#### 【0015】D. 有機重合体バインダー

重合体バインダーは本発明の組成物にとり重要である。  
それは水性処理可能性を考慮しそして高い解像力を与え  
るものでなければならない。これらの要件は下記のバ  
インダーを選択することにより満たされることがわかって  
いる。すなわち、このバインダーは(1)C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>ア  
ルキルアクリレート、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキルメタクリレ  
ート、スチレン、置換スチレンまたはそれらの組み合わせ  
からなる非酸性モノマーおよび(2)全ポリマー重量  
の少なくとも15重量%である部位を占めるエチレン系  
不飽和カルボン酸からなる酸性モノマーからなるコポ  
リマーまたはインターポリマーである。

【0016】組成物の酸性モノマー成分の存在は本技  
術にとって重要である。酸官能基は、0.8%炭酸ナ  
トリウム水溶液のような水性塩基中での現像可能性を生じ  
る。酸性モノマーが15重量%以下の濃度で存在する  
時、組成物は水性塩基で洗去されない。酸性モノマー  
が30重量%以上の濃度で存在する時には、現像条件で  
不安定になり、そして像部分において部分現像が起き  
る。適当な酸性モノマーはエチレン系不飽和モノカル  
ボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸およびクロト

ン酸およびエチレン系不飽和ジカルボン酸、例えば、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ビニルコハク酸およびマレイン酸ならびにそれらの半エステル、場合によりそれらの無水物およびその混合物を包含する。それらは低酸素雰囲気中でもよりきれいに燃焼するのでメタクリルポリマーがアクリルポリマーより好ましい。

【0017】上記したように、非酸性モノマーがアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートである時、これらの非酸性モノマーは重合体バインダーの少なくとも50重量%、好ましくは70~75重量%を構成しているのが好ましい。非酸性モノマーがスチレンまたは置換スチレンである時、これらの非酸性モノマーは重合体バインダーの50重量%を構成し、一方他の50重量%は酸無水物、例えば無水マレイン酸の半エステルであることが好ましい。好ましい置換スチレンは $\alpha$ -メチルスチレンである。

【0018】好ましいことではないが、重合体バインダーの非酸性部分は、ポリマーのアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、スチレンまたは置換スチレン部分の代替物として他の非酸性モノマーを約50重量%まで含有することができる。それらの例としては、前に論じた組成物の基準と下記の物理的基準がみだされる限り、アクリロニトリル、ビニルアセテート、アクリルアミドなどをあげることができる。しかしながら、それらの完全燃焼はより難しいので、このようなモノマーは全重合体バインダー中に約25重量%以下で用いることが好ましい。

【0019】バインダーとしての単一コポリマーまたはコポリマーの組合せの使用は、それらの各々が上記の基準を満足するならば認められるであろう。上記のコポリマーに加えて、他のポリマーバインダーの少量を加えることは可能である。これらの例としては、ポリオレフィン例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブチレンおよびエチレン-プロピレンコポリマー；と共にポリエチレンオキシドのような低アルキレンオキシドのポリマーであるポリエーテルを挙げることができる。ポリマーは、慣用の溶液重合技術によるアクリレート重合の従来技術によって製造することができる。

【0020】典型的には、かかる酸性アクリレートポリマーは、 $\alpha$ -または $\beta$ -エチレン系不飽和酸（酸性モノマー）を共重合可能なビニルモノマー（非酸性モノマー）の1種以上と共に比較的低沸点（75~150℃）の有機溶媒中でモノマー混合物の10~60%溶液を得るように混合し、次いでモノマーを重合触媒の添加によって重合させ、混合物を常圧下に溶液の還流温度に加熱することにより製造できる。重合反応が実質的に終了した後、生成した酸性ポリマー溶液を室温に冷却してサンプルを採取し、ポリマーの粘度、分子量、酸当量等を測定する。

【0021】さらに、酸含有バインダーポリマーの分子量を50,000以下、好ましくは25,000以下、さらに好ましくは15,000以下に保つことが必要である。上記組成物をスクリーン印刷によって塗布するならば、バインダーポリマーのT<sub>g</sub>（ガラス転移温度）は90℃以上であることが好ましい。スクリーン印刷をした後、該ペーストを通常90℃までの温度で乾燥するが、この温度以下のT<sub>g</sub>のものは、一般に極めて粘着性のある組成物となる。スクリーン印刷以外の方法によって塗布する物質に対してはさらに低いT<sub>g</sub>値を採用することができる。有機重合体バインダーは、一般に乾燥光重合性層の全重量に基づいて5~45重量%の量で存在する。

#### 【0022】E. 光開始剤系

適当な光開始剤系は、熱的に不活性であるが85℃またはそれ以下の温度で活性光線に露光した場合にフリーラジカルを発生するものである。これらは、共役した炭素環系において2つの分子内環を有する化合物である置換または未置換の多核キノン、例えば、9,10-アンスラキノン、2-メチルアンスラキノン、2-エチルアンスラキノン、2-ターシャリーブチルアンスラキノン、オクタメチルアンスラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントレンキノン、ベンズ（ザ）アントラセン-7,12-ジオン、2,3-ナフタセン-5,12-ジオン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、1,4-ジメチル-アントラキノン、2,3-ジメチルアントラキン、2-フェニルアントラキン、2,3-ジフェニルアントラキン、レテンキノン、7,8,9,10-テトラヒドロナフタセン-5,12-ジオンおよび1,2,3,4-テトラヒドロベンズ（ザ）アントラセン-7,12-ジオンを包含する。また有用である他の光開始剤は、いくらかが85℃のような低い温度でも熱的に活性であるとしても米国特許第2,760,863号に記述されていて、隣接の（ビシナル）ケタールドニルアルコール、例えばベンゾイン、ピバロイン、アシロインエーテル、例えばベンゾインメチルおよびエチルエーテル； $\alpha$ -ヒドロカーボン-置換芳香族アシロイン、これには $\alpha$ -メチルベンゾイン、 $\alpha$ -アリルベンゾインおよび $\alpha$ -フェニルベンゾインを包含する。

【0023】光還元性色素および還元剤として米国特許第2,850,445号、第2,875,047号、第3,097,096号、第3,074,974号、第3,097,097号および第3,145,104号に開示されたものならびに米国特許第3,427,161号、第3,479,185号および第3,549,367号において開示されているようなフェナチン、オキサチンおよびミヒラーズケトンに分類するキノン、エチルミヒラーズケトン、ベンゾフェノン、ロイコ染料を包含する水素供与体を有する2,4,5-トリフェニルイミダゾイルダイマーおよびそれらの混合物を開始剤として使用することがで

きる。また、米国特許第4,162,162号に開示された増感剤は光開始剤および光重合抑制剤と共に用いて有用である。

#### 【0024】F. 光硬化性モノマー

本発明の光硬化性モノマー成分は、少なくとも1個の重合性エチレン基を有する少なくとも1個の付加重合性エチレン系不飽和化合物で構成されている。このような化合物は、フリーラジカルによって開始され、連鎖成長付加重合してポリマーを形成しうるものである。モノマー化合物は、100℃以上の沸点を有する、すなわち非ガス性であり、有機重合性バインダーの可塑化作用を有する。

【0025】単独または他のモノマーとの組合せで使用する事ができる適当なモノマーとしては、 $\alpha$ -ブチルアクリレートおよびメタクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートおよびメタクリレート、エチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、デカメチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレートおよびジメタクリレート、グリセロールジアクリレートおよびジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、グリセロールトリアクリレートおよびトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートおよびトリメタクリレート、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメタクリレートおよび米国特許第3,380,381号に開示していると同様な化合物、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートおよびテトラメタクリレート、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートおよびテトラメタクリレート、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチル-1,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジメタクリレート、ビスフェノール-Aのジ(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ(2-メタクリロキシエチル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ(3-アクリロキシ-2

-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ(2-アクリロキシエチル)エーテル、1,4-ブタンジオールのジ(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリアクリレートおよびトリメタクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、1-フェニルエチレン-1,2-ジメタクリレート、ジアリルフマレート、スチレン、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、1,4-ジイソプロペニルベンゼンおよび1,3,5-トリイソプロペニルベンゼンを包含している。

【0026】少なくとも300の分子量を有するエチレン系不飽和化合物、例えば、アルキレングリコールまたは炭素数2~15のアルキレングリコールのエーテル結合数が1~10のポリアルキレングリコールから製造したアルキレンまたはポリアルキレングリコールジアクリレートおよび米国特許第2,927,022号に開示された複数の付加重合性エチレン結合を有する、例えば特に末端結合として存在するものも有用である。

【0027】好ましいモノマーは、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレートおよびメタクリレート、エチル化ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレートおよび1,10-デカンジオールジメチルアクリレートである。

【0028】他の好ましいモノマーは、モノヒドロキシポリカプロラクトンモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量、約200)、およびポリエチレングリコール400ジメタクリレート(分子量、約400)である。不飽和モノマー成分は乾燥光重合性層の全重量に基づいて1~20重量%の量で存在する。

#### 【0029】G. 分散剤

有機ポリマーおよびモノマーによる無機材料の効果的な濡れを確実にするために分散剤を加えることができる。良好な可撓性、未処理塩基強度および焼成中の有機物の完全燃焼に必要な特性を有する光活性シートの調製には完全に分散した無機バインダーが望ましい。分散剤は、重合体バインダーが無機固体分を湿潤させて凝集物のない系を与えるように作用する。

#### 【0030】H. 熱重合抑制剤

乾燥や保存中の熱重合を防止するために抑制剤を添加することが一般に望ましい。しかしながら、光重合性組成物にとっては不可欠ではない。光重合性組成物に用いることのできる熱重合抑制剤としては、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキルおよびアリール置

換ヒドロキノン類ならびにキノン類、tert-ブチルーカテコール、ピロガロール、樹脂酸銅、ナフチルアミン類、 $\beta$ -ナフトール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-ブチルー-p-クレゾール、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トリルキノンおよびクロラニルをあげることができる。また、米国特許第4,168,982号明細書に開示されているニトロソ組成物も熱重合抑制剤として有用である。

#### 【0031】I. 安定剤

多価金属カチオンが抵抗体組成物中に存在する場合、安定剤を加えることが好ましい。安定剤を加えないと、多価カチオンが重合体バインダー中の酸官能基と反応してイオンの重合体鎖が架橋し、抵抗体組成物の粘度を上昇させる。かかる架橋を防止するが感光性抵抗体組成物の他の性質に悪影響を与えない任意の化合物を、分散中の組成物に添加できる。これらの安定剤は多価カチオンと錯体を形成し、重合体バインダー中の酸官能基との反応を抑制する。その機構は明確にわからないが、トリアゾール化合物は本発明の組成物において安定剤として十分に機能することがわかっている。ペンソトリアゾールおよび/またはそのカルボン酸誘導体、1H-ペンソトリアゾールカルボン酸が特に好ましい。アニオン系界面活性剤およびその他の分子中に含まれているカルボン酸も粘度の低下または粘度上昇の防止に効果がある。

#### 【0032】J. 有機媒体

有機媒体の主な目的は、組成物の微細な固体の分散物のビヒクルとして作用し、セラミックまたは他の基体に容易に塗布可能な形態にすることである。したがって、第1に有機媒体は十分な安定性で固体を分散できるものでなければならない。第2に、有機媒体のレオロジー性は良好な適用性を分散物に与えるようなものでなければならない。

【0033】本発明の組成物を厚膜組成物として調合する場合、これをスクリーン印刷によって基体に塗布するのが普通である。この場合、組成物をパターンよりもむしろ平滑な連続層として塗布する。したがって、組成物はスクリーンを容易に通過できるような適当な粘度を有していなければならない。レオロジー性は極めて重要である。固体および基体の適切な湿潤性、良好な乾燥速度、手荒な取扱いに耐えるのに十分な乾燥膜強さおよび良好な燃焼性を与えるように、有機媒体を調合するのが好ましい。また、焼成した組成物の満足のいく外観も重要である。

【0034】これらの基準の全ての観点において、広範囲の不活性液体を有機媒体として用いることができる。多くの厚膜組成物のための有機媒体は典型的には溶媒中の有機成分（バインダー、モノマー、光開始剤など）の溶媒溶液である。溶媒は普通130~350℃の範囲で沸騰する。

【0035】厚膜塗布に最も広く用いられる溶媒は、 $\alpha$

ーまたは $\beta$ -テルピネオールのようなテルペン、ケロシン、ジブチルフタレート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ヘキサメチレングリコール-2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノブチレートおよび高沸点アルコールおよびアルコールエステルまたはそれらの混合物である。これらおよび他の溶媒の種々の組合せを調合し、それぞれの適用に所望の粘度および揮発度を得る。最終組成物はチキソロービックであってもよく、あるいは組成物に導入される添加物に依存してニュートン性を有する。

【0036】分散物中の有機媒体対無機固体の比はかなり変化し、そして分散物を塗布する方法と使用する有機媒体の種類に左右される。普通、良好な被覆面積を得るためには分散物は50~90重量%の固体と50~10重量%の有機媒体を含有する。かかる分散物は通常半流動性を有し、そして普通「ペースト」と称される。ペーストは3本ロールミルで調製するのが好都合である。ペーストの粘度は典型的には25~200P.S.の範囲内にある。用いられる有機媒体の量と種類は最終の所望調合物の粘度と印刷厚さによって主に決定される。

【0037】光重合性組成物がその本質的な性質を保持する限り、有機媒体は少量の他の成分例えば顔料、染料、熱重合抑制剤、接着促進剤、例えばオルガノシランカップリング剤、可塑剤、塗布助剤、例えばポリエチレンオキサイドなどを含有していてもよい。オルガノシランは無機粒子の重量に基づいて3.0重量%またはそれ以下の量で特に有用である。処理された粒子は有機物の量をさらに低下させる。したがって、被膜中の有機物の量を低減させることができ、その結果焼成時の燃焼がさらに容易になる。

【0038】分散物を膜に形成する場合、導電成分の微細粒子と無機バインダーを分散させる有機媒体は、揮発性有機溶媒中に溶解した重合体バインダー、モノマーおよび開始剤、場合によりその他の溶解物質、例えば可塑剤、離型剤、分散剤、剥離剤、防汚剤および湿潤剤よりなっている。

【0039】有機媒体の溶媒成分は溶媒の混合物であってもよく、また大気圧下で比較的低いレベルの熱を加えることにより、溶媒が分散物から蒸発するような十分に高い揮発性を有するポリマーおよび他の有機成分の完全な溶液を得て選択してもよい。さらに、溶媒は有機媒体中に含まれたその他の任意の添加物の沸点および分解温度以下で十分に沸騰しなければならない。したがって、150℃以下の常圧沸点を有する溶媒が最もひんぱんに用いられる。かかる溶媒にはベンゼン、アセトン、キシレン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、アミルアセテート、2,2,4-トリエチルペンタンジオール-1,3-モノイソブチレート、トルエンならびにエチレングリコールモノアルキルおよびジアルキルエーテル、例えばエチレングリコールモノ-n-プロピル

エーテルが包含される。

【0040】多くの場合、有機媒体はまたバインダーポリマーのTgの低下に作用する1種または2種以上の可塑剤を含有していてもよい。かかる可塑剤はセラミック基体への良好な被覆を確実にし、そして組成物の未露光部分の現像可能性の向上に作用する。しかしながら、かかる物質の使用は、それから形成された膜を焼成する際に除去しなければならない有機物質の量が増加するので、最小限にすべきである。もちろん、可塑剤の選択は変性すべきポリマーにより主に決定される。種々のバインダー系で用いられる可塑剤の中には、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジベンジルフタレート、アルキルホスフェート、ポリアルキレングリコール、グリセロールポリ(エチレンオキシド)、ヒドロキシエチル化アルキルフェノール、トリクレジルホスフェート、トリエチレングリコールジアセテートおよびポリエステル可塑剤がある。ジブチルフタレートは比較的低濃度で有効に使用できるのでアクリルポリマー系にひんばんに用いられる。

【0041】光重合性組成物は約0.00005インチ(0.0012cm)ないし約0.001インチ(0.025cm)またはそれ以上の乾燥塗膜厚さで支持体フィルムに塗布される。好ましくは温度変化に対して高寸法安定性を有する適当な剥離性支持体は、例えばポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ビニルポリマーおよびセルロースエステルで構成される広範囲のフィルムから選択してもよく、そして0.005インチ(0.012cm)ないし0.008インチ(0.02cm)またはそれ以上の厚さを有していてもよい。剥離性支持体を除去する前に露光するならば、勿論それは入射する活性光線の本質的な部分を透過しなければならない。露光前に剥離性支持体を除去するならば、このような制限は適用されない。特に適当な支持体は約0.0001インチ(0.0025cm)の厚さを有する透明なポリエチレンテレフタレートフィルムである。

【0042】除去可能な保護カバーシートなしでロール形態で保存しようとする場合、剥離性支持体の反対側にワックスまたはシリコンのような物質の薄い離型層を適用し、光重合性物質の粘着を回避することが好ましい。別の場合には、被覆した光重合性層への接着を、被覆すべき支持体面の火炎処理または放電加工処理によって優先的に増大させてもよい。

【0043】使用に適した除去可能な保護カバーシートは、上記と同じグループの高重合体フィルムから選択してもよく、そして同じ広い範囲の厚さを有していてもよい。0.0001インチ(0.0025cm)厚さのポリエチレンのカバーシートが特に好適である。上記の支持体およびカバーシートは、使用前の保存中の光重合性層を

#### E. 開始剤

光開始剤1:2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン

良好に保護する。

#### 【0044】処理

感光性抵抗体組成物は膜の形で基体にあるいは例えばスクリーン印刷によってペーストの形で基体に一般的に適用される。次いで、抵抗組成物を活性光線に露光し、露光部分を確定する。水性現像し、層の未露光部分を除去する。露光部分は、0.8重量%の炭酸ナトリウムを含有する完全な水溶液のような現像液の使用により実質上影響されない。本発明では実際の使用では0.8重量%の炭酸ナトリウム溶液を用いて現像を行う必要はなく、例えば他のアルカリの水溶液を用いてもよいことが理解される。しかしながら、本発明の組成物はそのような炭酸塩溶液中での現像可能性を有する。通常、現像は0.25~2分以内で行なわれる。

【0045】包含されるその他の処理段階は慣用のものでよく、焼成操作が行なわれる前に行うことができる。焼成は有機成分を揮発させかつ無機バインダーと導電成分を焼結させるために行う。焼成は酸化性雰囲気または実質上非酸化性の雰囲気中で行なわれる。好ましい酸化性雰囲気は空気である。「実質上非酸化性の雰囲気」とは、有機物質を完全燃焼するのに十分な酸素を含有する雰囲気を意味する。「実質上非酸化性の雰囲気」の1例として、10~200ppm O<sub>2</sub>の窒素雰囲気が見出されている。追加の例は、有機物の燃焼を補助する数容量パーセントの水蒸気を含有する窒素雰囲気である。

#### 【0046】

【実施例】以下の実施例において、指示された性質を有する下記の成分材料を用いた。特に断りがなければ全ての濃度は重量部でそして温度は℃で表わされる。

#### 1) 成分材料

##### A. 無機物

ガラスフリットI、II:下記の表2に示した。

パイロクロアI、II、ルテニウム酸化物I、II:下記の表1に示した。

##### B. 重合体バインダー

バインダー:75%のメチルメタクリレートおよび25%のメタクリル酸のコポリマー(分子量7000、Tg-110℃、酸価160)

##### C. モノマー

モノマーI:TEOTA 1000-ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート(分子量1,162)

モノマーII:TMPTA-トリメチロールプロパントリアクリレート

##### D. 溶媒

2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート



- " 2: イソプロピルチオキサントン  
" 3: エチル-p-ジメチルアミノベンゾエート

## F. 安定剤

1H-ベンゾトリアゾールカルボン酸

## G. 分散剤

Gafac 610 (Riverside Chemical Inc.) -複合有機りん酸エステル

## H. 熱重合抑制剤

1, 4, 4-トリメチル-2, 3-ジアザビシクロ [3, 2, 2] -ノン-2-オン-N, N'-ジオキシド

【0047】2) 水性処理可能な感光性ペーストの製造

## A. 有機ビヒクルの製造

有機成分、溶媒およびアクリル系ポリマーを混合した。攪拌しながら120℃まで加熱しそしてすべてのバインダーポリマーが溶解するまで加熱および攪拌を継続した。次いで溶液を90℃まで冷却しそして開始剤および安定化剤を加えた。この混合物を次に90℃で攪拌して固体を溶解し、その後溶液を400メッシュフィルターを通過させそして冷却した。

【0048】使用したビヒクルは以下の組成を有する。

成 分	重量%
溶 媒	52.11
重合体バインダー	38.82
光開始剤1	2.74
" 2	2.31
" 3	2.31
抑制剤	0.07

## 【0049】B. ペースト調製

ペーストの調製は黄色灯の下で行った。最初に有機成分 30を調合後に予備混合し、次に予備混合した有機成分に無

機成分を加えて混合した後、ロールミルを用いて混練した。

## 【0050】C. 処理条件

汚染は欠陥の原因になり得るので、コーティング組成物の製造工程においてそして製品の製造においてごみによる汚染を避けるべく注意を払った。工程の作業はクラス-100のクリーンルームで行なった。ペーストを100~400メッシュスクリーンを用いるスクリーン印刷によりセラミック製品に塗布した。製品を窒素または空気の雰囲気中のオープン中において70~100℃で乾燥した。乾燥したコーティングの厚さは8~20μmであった。

【0051】製品を紫外線露光装置を用い、1kWの水銀灯に露光した。最適の露光時間は現像後の正確な寸法のラインを得るに必要な最小の露光の情報を許容する露光シリーズから決定した。露光した製品は0.85重量%の炭酸ナトリウム水溶液(20~45℃)でデュボン社製C11プロセッサを用いて現像した。現像液は10~25Psiで噴霧し、現像速度は3~15フィート/分であった。現像後、乾燥した製品を空気炉中において最高温度605℃、40分サイクルで焼成した。

## 【0052】3) 評価試験

## A. 評価試料

表1に示す成分を用いて上記のようにして、実施例1~5の試料を調製した。

## 【0053】

【表1】

表 1

成 分	実 施 例 (重量%)				
	1	2	3	4	5
パイロクロア I (Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) (比表面積=11m <sup>2</sup> /g)	17.56	7.1	—	8.6	—
パイロクロア II (Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) (比表面積=3~5m <sup>2</sup> /g)	—	—	7.1	—	8.6
ルテニウム酸化物 I (RuO <sub>2</sub> ) (比表面積=11m <sup>2</sup> /g)	—	3.6	—	4.3	—
ルテニウム酸化物 II (RuO <sub>2</sub> ) (比表面積=3~5m <sup>2</sup> /g)	—	—	3.6	—	4.3
ガラスフリット I (軟化点=450℃)	52.67	21.4	21.4	25.7	25.7
ガラスフリット II (軟化点=480~500℃)	—	17.9	17.9	21.4	21.4
ビヒクル I	21.89	22.55	22.55	22.55	22.55
モノマー I	0.92	0.95	0.95	0.95	0.95
モノマー II	3.88	4.00	4.00	4.00	4.00
分散剤 I	3.00	5.00	5.00	8.00	8.00

15

16

安定剤

0.15

0.15

0.15

0.15

0.15

【0054】実施例1～5に使用したガラス結合剤は、表2に示す化合物から、通常の製造方法で製造することができる。

\*【0055】

【表2】

\*

表 2

ガラス結合剤組成 (重量%)

ガラスフリット I

ガラスフリット II

SiO<sub>2</sub>

29.5

15

PbO

59.5

65

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2.5

—

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3.1

12

ZnO

2.6

8

CuO

2.8

—

【0056】B. 比較試料

導電性成分としてパイロクロア I 10.00%およびルテニウム酸化物 5%、無機結合剤としてガラスフリット I 30%およびガラスフリット II 25%、そしてビヒクル30%を含有する従来の厚膜抵抗体組成物を比較試料とした。ここにビヒクルはエチルセルロース10～30重量部とβ-テルピネオール90～70重量部なら

※シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )、平均乾燥および焼成膜厚および解像度を測定した。ここに解像度は各ラインの一方が放射線上にひろがり、各ラインの他方が中心に向かって収斂するいわゆる扇状のパターンにおいて、幅の小さくなって行く方向にマイクロスコープで細くなった抵抗体ラインがどこまで切れずに形成されているかを観察し、ラインが切れている直前の抵抗体ライン幅を測定し (mil) 単位で表わした。評価結果を表3に示す。

【0057】C. 評価試験

表1に示す実施試料1～5および比較試料の組成物を基板上に印刷し、得られたパターンを乾燥および焼成して、※

【0058】

【表3】

表 3

評価項目	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	比較試料
解像度 (mil)	5~10	0.5~1	5~10	1~2	2~3	4~
乾燥膜厚 ( $\mu$ )				8~20	8~20	15~20
焼成後膜厚 ( $\mu$ )				3~7	3~7	8~12
シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )				100K ~500K	100K ~500K	100K

【0059】

【発明の効果】本発明の感光性抵抗体組成物は上述のごとく構成したので、これを用いて基板上に印刷後乾燥し、露光、現像した後、再度乾燥し、焼成することによって良好な電気特性を保持しながらファインパターンの形成された厚膜抵抗体を得ることができる。

【0060】本発明の厚膜抵抗体は如何なる形状にも、また従来の組成物およびスクリーン印刷を用いて可能であるよりも小さい寸法にもパターン化できる。本発明の

パターン化抵抗体により、正確な抵抗体幾何学およびレーザートリミングの排除もまた実現する。これらの特性は、正確な配置にかつよく制御された厚さで基板の広い領域に抵抗体をパターン化することを容易にする。さらに、複合回路製品の構成要素の一つとして抵抗体を形成する場合でさえ、抵抗体の他の要素に対する位置関係は、本発明の抵抗体を多機能部品中のスクリーン印刷されるコンデンサーおよび誘導子との組み合わせに用いることができるように、正確に選択できる。

フロントページの続き

(72)発明者 松野 久

神奈川県横浜市都筑区早渕二丁目2番1号  
デュボン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 テリー・アール・スエス

アメリカ合衆国ノースカロライナ州レーラ  
イ、パーセスフェリッドドライブ11616

(72)発明者 ジェロム・ディ・スミス  
アメリカ合衆国ノースカロライナ州キャリ  
ー・ムスガディンコート103